# Zur Kenntniss

des

# Parachlordinitrotoluols.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

**hohen philosophischen Facultät der Universität Basel**

von

**Heinrich Göldlin,**

Apotheker aus Luzern.

BASEL

Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21

1891.

# Zur Kenntniss

des

# Parachlordinitrotoluols.

---

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

**hohen philosophischen Facultät der Universität Basel**

von

**Heinrich Göldlin,**

Apotheker aus Luzern.

BASEL

Buchdruckerei Kreis, Petersgraben 21

1891.

MEINEM LIEBEN OHEIM

RUDOLF GÖLDLIN VON TIEFENAU

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Unterzeichnetem im chemischen Laboratorium der Hochschule zu Basel ausgeführt. Es sei ihm gestattet, sowohl seinen hochgeehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. PICCARD und Herrn Professor Dr. NIETZKI, als auch seinem Collegen, Herrn Apotheker NIENHAUS, für ihre Hülfe während seiner Studienzeit den wärmsten Dank auszusprechen.

H. GÖLDLIN.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0059

# Einleitung.

Nachdem Clemm ein Orthochlordinitrobenzol von der Zusammensetzung $CH_3 : Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 3 : 5$ dargestellt, in welchem er die leichte Beweglichkeit des Chloratoms durch eine Menge von Versuchen nachgewiesen und gezeigt hatte, dass die Nitrogruppen in keinerlei Weise in Mitleidenschaft gezogen werden, führte auf Anregung des Herrn Professor Dr. Nietzki Rehe aus Cöln eine analoge Arbeit durch. Letzterer studirte das Verhalten des Orthochlortoluols, wenn dasselbe unter gehöriger Vorsicht dinitrirt wird. Seine gefundenen Resultate bestätigten die Analogie desselben mit dem Orthochlorbenzol von Clemm.

Dies führte mich auf den Gedanken, die Ausführungen von Rehe auf das Parachlortoluol zu übertragen, indem ich in erster Linie nach seinem Vorgange die beiden Nitrogruppen einführte. Clemm und Rehe erhielten die beiden Nitrogruppen in der Stellung 3 : 5. Es war anzunehmen, dass in Anbetracht der gleichen Operationsmethode sich für mich die gleiche Stellung der Nitrogruppen ergeben werde; in der That wurde meine

Voraussetzung bestätigt. Im weiteren Verlauf der Arbeit resultirten etwas geringere Quantitäten der Derivate und Condensationsproducte als die Menge des jeweilen verwendeten Parachlordinitrotoluols betrug. Es erklärt sich dies daraus, dass nicht alle Nitrogruppen in der Stellung 3 : 5 eintraten, sondern sich einige wenige Isomerien bildeten. Auf den ferneren Gang der Untersuchung konnten diese Isomerien keinen wesentlichen Einfluss ausüben, zumal die meisten derselben durch öfteres Umkrystallisiren eliminirt werden konnten.

Durch meine Untersuchungen kann ich auch bestätigen, dass die Beweglichkeit des Chloratoms, wie sie Clemm und Rehe beobachteten, durch seine Lage « zwischen » den beiden Nitrogruppen keineswegs beeinträchtigt wurde, sondern sich eher steigerte. Diese zeigt sich am deutlichsten bei der Umsetzung des Parachlordinitrotoluols mit basischen Aminen. Schon in der Kälte gehen die Reactionen im Allgemeinen energisch vor sich, nehmen aber in dem Masse ab, wie die basischen Eigenschaften des Amins durch Eintritt negativer Gruppen vermindert werden.

Das austretende Chloratom verbindet sich nämlich mit einem Wasserstoffatom der Amidogruppe zu einem Molekül Salzsäure, das Amin wird diphenilirt.

Ein Versuch durch Oxydation der Methylgruppe zu einer Dinitrobenzoesäure zu gelangen misslang.

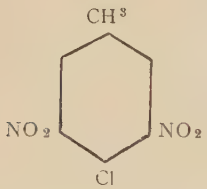
# Parachlortoluol.

Nach der Sandmeyer'schen Vorschrift werden 34 gr. Paratoluidin mit 250 gr. Wasser versetzt und 75 gr. Salzsäure zugegeben. Eine nebenbei bereitete Lösung von 23 gr. Natriumnitrit wird tropfenweise unter Umrühren in der Kälte der salzsauren Paratoluidinlösung beigefügt. Bei grösseren Mengen darf die Temperatur nicht über 8° Cel. steigen, kleinere Quantitäten sollen mindestens unter 8° Cels. diazotirt werden. Bei richtigem Operiren soll Jodkaliumstärkepapier nicht sofort eine blaue Färbung annehmen.

Obige Menge der Diazoverbindung wird einer kalten Kupferchlorürlösung von 150 gr. in kleinen Portionen unter fleissigem Umrühren beigegeben. Es scheidet sich ein orangefarbiger Zwischenkörper aus, der sich nach und nach unter energischer Stickstoffentwicklung löst. Die eintretende Temperaturerhöhung soll 50° Cels. nicht

übersteigen. Hat sich das Zwischenproduct nicht gelöst, so muss das Wasserbad mit einer Temperatur von 70 bis 80° Cels. zu Hülfe genommen werden. Das sich abscheidende Oel von schwarzer Farbe wird mit Wasserdampf übergetrieben. Durch Ausschütteln mit Natronlauge befreit man das gelbe Destillationsproduct von allfälligem Kresol. Ueber Chlorcalcium getrocknet, erhält man durch Destillieren bei 162° Cels. ein reines, stark lichtbrechendes, bei 0° Cels. erstarrendes Parachlortoluol.

# Parachlordinitrotoluol.




In die zwölffache Menge eines Gemisches von einem Theil rauchender Salpetersäure und drei Theilen Schwefelsäure wird das erhaltene Parachlortoluol allmälig unter stetigem Umrühren eingetragen. Die Temperatur darf dabei 20° Cels. nicht überteigen. Es scheidet sich auf der Oberfläche ein gelbliches Oel ab. Die gesammte Masse wird nun während 2—3 Stunden auf einer Temperatur von 80° Cels. erhalten und nach vollendeter Nitrirung auf viel Eis gegossen. Dabei erstarrt das specifisch leichtere Oel an der Oberfläche zu einer krystallinischen Masse, welche das noch unreine Ausgangsmaterial bildet. Nach öfterem Umkrystallisiren aus warmem Alcohol erhält man das reine Parachlordinitrotoluol in luftbeständigen, langen, blassgelben Nadeln, welche in Wasser unlöslich, dagegen in Aether und heissem Alcohol leicht löslich sind. Den Schmelzpunkt fand ich bei 45° Cels.

Nach der Formel

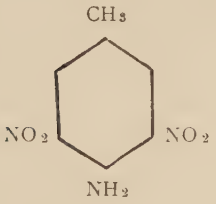
$$C_7 H_5 N_2 O_4 Cl$$

ergab die Elementaranalyse

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| C = 38,79 % | C = 39,04 % |
| H = 2,80 % | H = 2,86 % |
| N = 12,93 % | M = 13,41 % |
| Cl = 16,39 % | Cl = 16,37 % |

Um die Lage der beiden Nitrogruppen zu erkennen, stellte ich aus diesem Körper das bereits bekannte Dinitroparatoluidin dar. Die vier möglichen isomeren Dinitrotoluidine lassen sich aus ihrem chemischen und physikalischen Verhalten unterscheiden. Das Paradinitrotoluidin, das ich aus meinem Körper erhalten, wird die beiden Nitrogruppen in der nämlichen Stellung enthalten wie das Dinitroproduct, aus welchem es dargestellt worden. Ich werde daher aus den Eigenschaften des Dinitrotoluidins auf die Lage der Nitrogruppen im Parachlordinitrotoluidin schliessen können.

# Paradinitrotoluidin.




Vom Ausgangsmaterial wird ein Theil mit alcoholischem Ammoniak in geschlossenem Rohre während 5 bis 6 Stunden im Dampfbade erhitzt, bis nach dem Erkalten das Ganze zu einer goldgelben, krystallinischen Masse erstarrt. Dabei werden die Nitrogruppen unbedeutend angegriffen, denn nach dem Oeffnen der Röhren zeigt sich eine ziemliche Spannung im Innern. Das Product mit Alcohol von 30° Cels. ausgewaschen, liefert im Filter als Rückstand beinahe reines Paradinitrotoluidin, welches aus viel heissem Alcohol unter möglichst langsamem Abkühlen in prächtigen, goldglänzenden derben Nadeln vom Schmelzpunkt 167° Cels. auskrystallisirt.

Formel: $C_6H_7N_3O_4$

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| C = 43,69 % | C = 43,34 % |
| N = 21,37 % | N = 20,97 % |
| H = 3,55 % | H = 3,66 % |

0,0871 gr. Substanz liefern 17,5 ccm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 743,7 mm und 17° Cels.

0,1864 gr. Substanz geben 0,2998 $CO_2$ und 0,0615 $H_2O$.

Man unterscheidet je nach der Stellung der Nitrogruppen vier verschiedene isomere Paradinitrotoluidine.

Beilstein und Kuhlberg (A. 158,341) stellten ein mm Dinitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$) dar durch Eintragen von einem Theil Acettoluid in vier Theilen Salpetersäure und Zerlegen des gebildeten Acetylderivates mit der æquivalenten Menge alcoholischen Kalis, ebenso Hübner (A. 208, 312, 222, 74) aus Benzoylparatoluid und Städel (A. 217, 186) aus Dinitroparakresolæthylæther und alcoholischem Ammoniak in der Kälte.

Alle drei erhielten gelbe Nadeln, schwer löslich in siedendem Alcohol, leicht in Benzol, liefern bei der Oxydation Chrysanissäure. Schmelzpunkt 167° Cels.

Tiemann (B. 3, 218) fand ein s Dinitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$) aus $\alpha$-Trinitrotoluol mit Schwefelammon. Gelbe, haarfeine Nadeln, sehr leicht in Alcohol, leicht in Essigsäure, Benzol, sehr schwer in kochendem Wasser und Schwefelkohlenstoff löslich. Bei der Oxydation bildet sich keine Chrysanissäure. Schmelzpunkt 166—168° Cels.

Hepp (A. 215, 371 u. A. 215, 368) endlich erhielt die beiden $\beta$- und $\gamma$-Dinitrotoluidine.

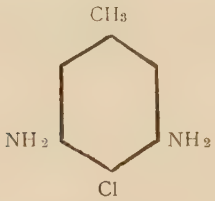
Ersteres wird dargestellt aus $\beta$-Trinitrotoluol und alcoholischem Ammoniak bei 100° Cels. und liefert goldgelbe, kurze Nadeln aus Eisessig, ziemlich leicht löslich in siedendem Alcohol und Eisessig, sehr leicht in Aceton, wenig löslich in concentrirter Salzsäure. Schmelzpunkt 94° Cels.

Letzteres wird dargestellt aus $\gamma$-Trinitrotoluol mit alcoholischem Ammoniak. Nach längerem Stehen in der Kälte scheiden sich kleine, harte, goldgelbe Krystalle aus, die sehr schwer löslich in Aether, Benzol, kaltem Eisessig nnd siedendem Alcohol sind, leicht in Aceton und heissem Eisessig, unlöslich in concentrirter Salzsäure. Schmelzpunkt 192—193° Cels.

Das von mir aus Parachlordinitrotoluol dargestellte Dinitrotoluidin zeigt ein analoges physikalisches und chemisches Verhalten wie das obige mm-Dinitrotoluidin ($CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$). Wie jenes krystallisirt es in derben, spiessigen, goldgelben Nadeln und ist schwer in heissem Alcohol löslich, leicht in Benzol. Schmelzpunkt 167° Cels.

Die Lage der beiden Nitrogruppen in meinem Parachlordinitrotoluol ist somit erwiesen und stimmt mit der Formel $CH_3 : NO_2 : NH_2 : NO_2 = 1 : 3 : 4 : 5$ überein.

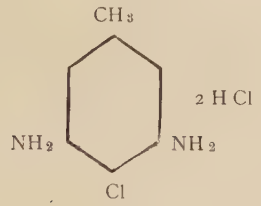
# Parachlordiamidotoluol.




50 gr. Ausgangsmaterial werden mit 270 gr, Zinnchlorür und 400 gr. Salzsäure in Gegenwart von überschüssigem Zinn bei einer 80—90° Cels. nicht übersteigenden Temperatur reduzirt. Die Reduction geht sehr energisch vor sich. Nach Beendigung der Reaction wird filtrirt und salzsaures Gas eingeleitet; es scheidet sich ein Zinnchloriddoppelsalz als fleischfarbener Niederschlag aus, der in wenig Wasser von 60—70° Cels. gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entzinnt wird. Das klare Filtrat enthält die Base als salzsaures Salz gelöst, welche auf vorsichtiges Zufügen von Ammoniak sich abspaltet, in Aether aufgenommen und aus demselben im Vaccuum in hellen, beinahe farblosen, derben Nadeln auskrystallisirt wird. An der Luft färbt der Körper sich bald blassröthlich und später violett. Schmelzpunkt 136° Cels.

Statt der reinen Base wurde das salzsaure Salz und das Acetylderivat analysirt.

# Salzsaures Parachlordiamidotoluol.




Da die reine Base in Folge ihrer grossen Neigung zur Oxydation nicht gut zur Elementaranalyse sich eignet, wurde deren salzsaures Salz dargestellt und der Untersuchung unterzogen.

Das Zinnchloriddoppelsalz wird von dem Zinn durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff getrennt und dann die salzsaure Lösung bis zur Krystallisation eingeengt. Die erhaltene weisse Krystallmasse wiederum im Wasser gelöst und mit concentrirter Salzsäure versetzt, ergibt ein in blass rosarothen Warzen auskrystallisirendes salzsaures Salz, das sich als das des Diamins erweist, da selbes über gebranntem Kalk im Vaccuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, mit 2 Molekülen Salzsäure krystallisirt.

Der Formel

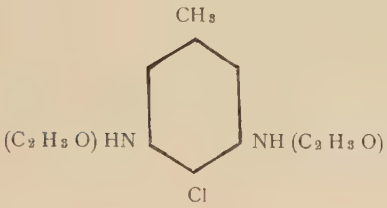
$$C_7 H_{11} N_2 Cl_3$$

entsprechend, ergab die Elementaranalyse

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| C = 36,60 % | C = 36,54 % |
| H = 4,79 % | H = 5,41 % |
| N = 12,20 % | N = 11,87 % |
| Cl = 46,12 % | Cl = 45,87 % |

denn 0,3429 gr. Substanz liefern 36,1 ccm. Stickstoff bei 735,3 mm Barometerstand und 19,12 ° Cels. und 0,2271 gr. Substanz geben 0,304 gr. $CO_2$ und 0,1109 gr. $H_2O$.

# Diacetylparachlordiamidotoluol.




Das Diacetylderivat wird aus dem salzsauren Parachlordiamidotoluol gewonnen. 10 gr. mit 15 gr. Essigsäureanhydrit und 8 gr. entwässertem essigsaurem Natron behandelt, liefern ein Reactionsgemisch, das sich bei gewöhnlicher Temperatur ganz bedeutend erwärmt. Nachdem die Substanz mit Wasser übergossen, abgewaschen und mit heissem Alcohol umkrystallisirt worden, erhält man schöne, rein weisse, feine Nadeln, die aber erst aus Eisessig ein analysenreines Product liefern. Essigsäure vermag nur geringe Mengen zu lösen. Starke Mineralsäuren spalten die Acetylgruppen ab und geben, mit einem Alkal übersättigt, wiederum die reine Base.

Die Elementaranalyse stimmt mit der Formel

$$C_{11} H_{13} O_2 Cl N_2$$

überein, denn

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| C = 54,87 % | C = 54,60 % |
| H = 5,41 % | H = 5,42 % |
| N = 11,66 % | N = 11,32 % |

0,1878 gr. Substanz liefern 18,8 ccm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 737 mm und einer Temperatur von 17,5° Cels.

0,1994 geben 0,397 gr. $CO_2$ und 0,0987 gr. $H_2O$.

# Zweisäuriges Pikrat des Parachlordiamidotoluol.

Löst man Parachlordiamidotoluol in Weingeist auf, fügt eine concentrirte warme Lösung von Pikrinsäure hinzu, so scheiden sich nach dem Erkalten schöne, gelbgrünliche Nadeln aus, die sich in Wasser gar nicht und in heissem Weingeist nur sehr schwierig lösen. Aus letzterm kann man durch öfteres Umkrystallisiren ein analysenreines Product erhalten. Schmelzpunkt: 0.

Das Pikrat erwies sich als ein zweisäuriges mit der Formel:

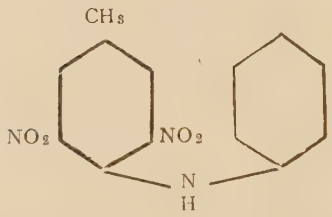
$$C_6 H_9 N_2 Cl : 2 (C_6 H_3 N_3 O_7)$$

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| C = 35,85 % | C = 35,62 % |
| N = 18,58 % | N = 18,35 % |
| H = 2,48 % | H = 2,78 % |

0,2351 gr. Substanz liefern 38,4 ccm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 738,3 mm und einer Temperatur von 21,8 ° Cels.

0,1619 gr. Substanz geben 0,2119 $CO_2$ und 0,0412 $H_2 O$.

# Dinitrotoluylphenylamin.




Moleculare Mengen von Parachlordinitrotoluol und Anilin in wenig Weingeist während 2—3 Stunden am Rückflusskühler erwärmt liefern ein aus warmem Alcohol leicht umkrystallisirendes Condensationsproduct, das sich nach Erkalten in langen, seidenglänzenden, haarfeinen Nadeln von goldgelber Färbung ausscheidet. Schmelzpunkt 171 ° Cels.

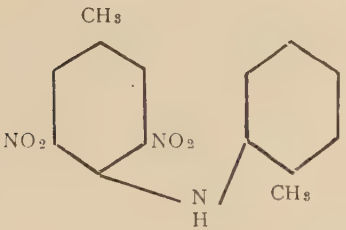
Formel: $C_{13} H_{11} N_3 O_4$.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| C = 57,14 % | C = 57,66 % |
| H = 4,03 % | H = 4,39 % |
| N = 15,38 % | N = 15,34 % |

0,2100 gr. Substanz liefern 28,4 ccm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 736,4 mm und einer Temperatur von 16,87 ° Cels.

0,2063 gr. Substanz geben 0,4366 gr. $CO_2$ und 0,0819 gr. $H_2O$.

# Dinitroorthoditoluylamin.




Aus einem Gemisch von molekularen Mengen Orthotoluidin, Parachlordinitrotoluol und entwässertem essigsaurem Natron resultirt nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade ein intensiv dunkelbraunroth gefärbtes Reactionsproduct, das in viel Wasser gegossen ein Oel von gleicher Farbe ausscheidet. Aus letzterm krystallisiren nach gehörigem Abkühlen kleine hellrothe Nadeln aus, die von der Mutterlauge durch Abpressen in der Kälte gewonnen werden. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Alcohol erhält man das reine Product. Schmelzpunkt 157° Cels.

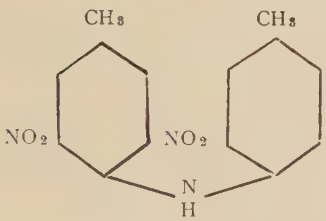
Formel: $C_{14} H_{13} N_3 O_4$.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| C = 58,53 % | C = 58,77 % |
| H = 4,52 % | H = 4,67 % |
| N = 14,63 % | N = 14,35 % |

0,2022 gr. Substanz geben 25,9 ccm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 738,9 mm und einer Temperatur von 20 ° Cels.

0,2140 gr. Substanz liefern 0,4613 gr. $CO_2$ und 0,0998 gr. $H_2O$.

# Dinitroparaditoluylamin.




Das Condensationsproduct mit Paratoluidin wird auf analogem Wege wie dasjenige des Orthotoluidin erhalten. Statt aber das sich im Wasser abscheidende Oel in der Kälte zu pressen, versetze ich selbes mit wenig Weingeist, worauf sich nach längerem Umrühren mit einem Glasstabe ein gelber Krystallbrei ausscheidet, der durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alcohol eine befriedigende Ausbeute von rubinrothen, derben Krystallnadeln liefert, die bei 100° Cels. getrocknet werden. Schmelzpunkt 156° Cels.

Die Elementaranalyse bestätigte die Formel

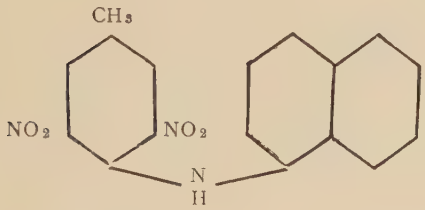
$C_{14} H_{13} N_3 O_4$.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| C = 58,53 % | C = 58,16 % |
| H = 4,52 % | H = 4,59 % |
| N = 14,63 % | N = 14,52 % |

0,2625 gr. Substanz liefern 34 ccm. Stickstoff bei 739,4 mm Barometerstand und 19,8 ° Cels. Temperatur.

0,3027 gr. Substanz geben 0,6458 gr. $CO_2$ und 0,1242 $H_2O$.

# Dinitrotoluyl-*α*-Naphtylamin.




13 gr. *α*-Naphtylamin, 10 gr. Parachlordinitrotoluol und 4,0 gr. entwässertes, essigsaures Natron mit möglichst wenig Alcohol während 2 –4 Stunden am Rückflusskühler erwärmt, liefern ein Reactionsproduct, das in viel Wasser gegossen ein dunkelroth-braunes Oel abscheidet aus welchem nach 2- bis 3tägigem Stehen in der Kälte kleine Krystalle ausfallen. Durch Abpressen in der Kälte und öfteres Umkrystallisiren aus lauwarmem Alcohol erhält man wohlausgebildete Nadeln von hellgelbröthlicher Färbung. Schmelzpunkt 106° Cels.

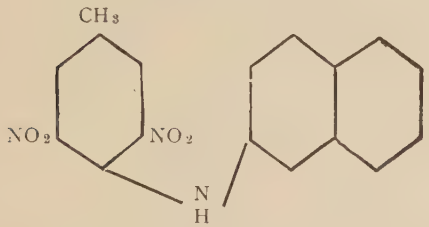
Formel: $C_{17} H_{15} N_3 O_4$.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| C = 63,13 % | C = 63,67 % |
| H = 4,02 % | H = 4,34 % |
| N = 13,00 % | N = 12,85 % |

0,2069 gr. Substanz liefern 23,2 ccm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 737,8 mm und einer Temperatur von 18,12 ° Cels.

0,2002 gr. Substanz geben 0,4650 gr. $CO_2$ und 0,0791 $H_2O$.

# Dinitrotoluyl-β-Naphtylamin.




Auf gleiche Weise wie bei der Condensation mit α-Naphtylamin werden moleculare Mengen von dem Ausgangsmaterial mit entwässertem essigsaurem Natron und β-Naphtylamin am Rückflusskühler während 4 Stunden erwärmt. Ausbeute sehr gering. Günstiger gestaltet sich der Vorgang im eingeschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 100° Cels. und 3—4stündiger Einwirkung. Die im letztern Falle sich ausscheidenden, rothen, quadratischen Kryställchen sind in kaltem Weingeist unlöslich, schwer löslich in siedendem Alcohol, aus welchem sie durch öfteres Umkrystallisiren rein erhalten werden. Während die reinen Krystalle eine mehr carmoisinrothe Farbe besitzen, zeigt das Pulver eine ziegelrothe Nuance. Schmelzpunkt 189° Cels.

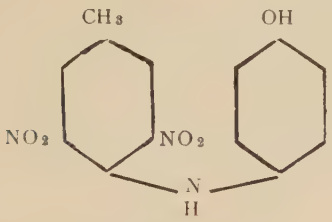
Formel: $C_{17} H_{15} N_3 O_4$.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| C = 63,13 % | C = 63,41 % |
| H = 4,02 % | H = 4,37 % |
| N = 13,00 % | N = 13,14 % |

0,1809 gr. Substanz liefern 23 ccm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 743 mm und einer Temperatur von 21,5 ° Cels.

0,1968 gr. Substanz geben 0,4580 $CO_2$ und 0,0777 $H_2O$.

## Dinitrotoluylparaamidophenol.




10 gr. Parachlordinitrotoluol, 5 gr. Paraamidophenol und 4 gr. entwässertes essigsaures Natron werden während 3—4 Stunden am Rückflusskühler behandelt. Sofort eintretende Reaction unter lebhafter Rothbraunfärbung ist ein Zeichen, dass die Operation ziemlich glatt verlauft. Die resultirende Flüssigkeit wird in kaltes Wasser gegossen, um das überschüssige essigsaure Natron bequem entfernen zu können; es scheidet sich eine harzähnliche Masse ab, die, in warmem Alcohol gelöst, nach dem Erkalten eine Menge schöner, prächtig rother Nadeln liefert. Der Körper wird durch 3–4maliges Umkrystallisiren gereinigt und bei 100° Cels. getrocknet. In Wasser ist derselbe unlöslich, schwer löslich in kaltem Weingeist. Schmelzpunkt 166° Cels.

Dass das Condensationsproduct der Formel

$$C_{13} H_{11} N_3 O_5$$

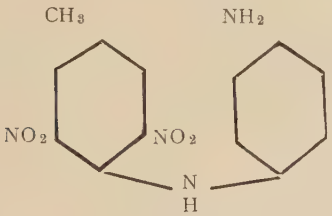
entspricht, beweist die Elementaranalyse.

| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| C = 53,98 % | C = 53,77 % |
| H = 3,80 % | H = 4,09 % |
| N = 14,53 % | N = 14,25 % |

0,1707 gr. Substanz liefern 21,6 ccm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 744,8 mm und einer Temperatur von 19,36 ° Cels.

0,1294 gr. Substanz geben 0,2553 gr. $CO_2$ und 0,0560 gr. $H_2O$.

# Dinitrotoluylamidophenylamin.




14 gr. Parachlordinitrotoluol, 5,2 gr. entwässertes, essigsaures Natron und 4,8 gr. p-Phenylendiamin werden in möglichst concentrirter alcoholischer Lösung auf dem Wasserbade während 3—4 Stunden erhitzt, wobei sich ein öliges Product von schwarzer Farbe, in welchem kleine, glänzende, schwarze Nadeln suspendirt sind, ausscheidet. Mit mehr Alcohol erwärmt, löst sich die Masse wieder. Beim Abkühlen schiessen schöne dunkelbraune, jodähnlich glänzende, kleine Nadeln heraus, während erst beim vollständigen Erkalten auch die ölige Masse zu einem amorphen Kuchen zusammenbackt. Aus viel heissem Alcohol werden die Nadeln rein erhalten. Der Weingeist nimmt hellbraune Färbung an. Schmelzpunkt 193° Cels. Das erhaltene Product zeigt einen deutlich basischen Character, denn beim Erhitzen mit Mineralsäuren löst es sich auf und scheidet das betreffende

Salz in Nadeln von bestimmten Formen und characteristischer Färbung aus.

Die Elementaranalyse beweisst, dass nur eine Amidogruppe des Phenylendiamins in Reaction getreten ist.

Formel: $C_{13} H_{12} N_4 O_4$.

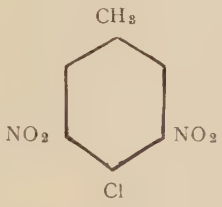
| Berechnet | Gefunden |
|---|---|
| C = 54,16 % | C = 53,89 % |
| H = 4,16 % | H = 4,47 % |
| N = 19,44 % | N = 19,64 % |

0,2230 gr. Substanz liefern 38,5 ccm. Stickstoff bei einem Barometerstand von 740 mm und einer Temperatur von 22 ° Cels.

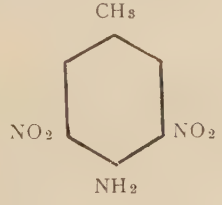
0,2145 gr. Substanz geben 0,4236 gr. $CO_2$ und 0,0867 $H_2 O$.

# Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Nitriren des Parachlortoluol erhält man ein Parachlordinitrotoluol in langen, hellgelben Nadeln mit der Constitutionsformel:

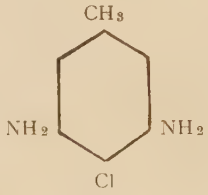



2. Mit alcoholischem Ammoniak das Parachlordinitrotoluol im geschlossenen Rohr bei einer Temperatur von 100° Cels. behandelt, resultirt ein mm-Dinitroparatoluydin.



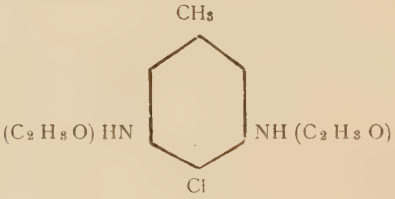

Aus dem chemischen und physikalischen Verhalten dieses mm-Dinitroparatoluidins konnte die Lage der Nitrogruppen im Parachlordinitrotoluol ermittelt werden.

3. Durch Reduction des Parachlordinitrotoluols mit Zinnchlorür und Salzsäure und nach Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Versetzen mit überschüssigem Ammoniak erhielt man die freie Base mit der Formel:



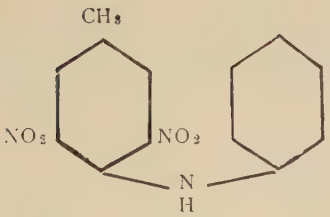

4. Die freie Base in Salzsäure gelöst liefert ein in blassrosarothen Warzen auskrystallisirendes salzsaures Salz.

5. Die Base gibt mit Essigsäureanhydrid schon in der Kälte ein Diacetylderivat, in schönen, rein weissen Nadeln krystallisirend.

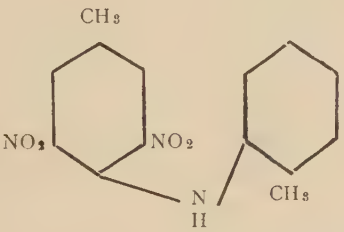



6. Durch Versetzen einer weingeistigen Lösung der reinen Base mit Pikrinsäure erhält man ein zweisäuriges Pikrat in langen, gelbgrünlichen Nadeln.

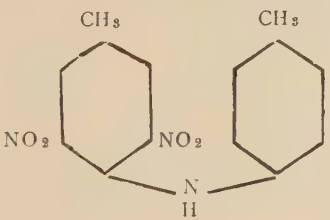
7. Erhitzt man Parachlordinitrotoluol mit Anilin in concentrirter weingeistiger Lösung, so resultirt ein Dinitrotoluylphenylamin.



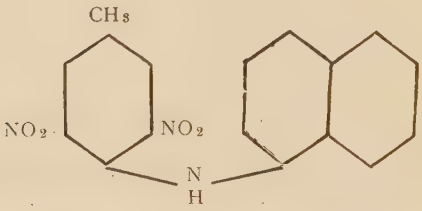

8. Parachlordinitrotoluol in der Wärme mit essigsaurem Natron und Orthotoluidin in concentrirter weingeistiger Lösung behandelt, bildet sich ein Dinitroorthoditoluylamin, in prächtig rothen, derben Nadeln krystallisirend.



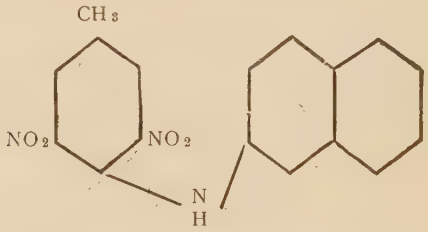

9. Parachlordinitrotoluol und Paratoluidin geben ein Condensationsproduct von Dinitroparaditoluylamin.



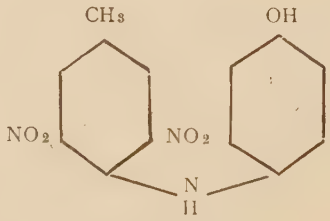
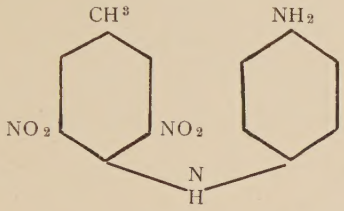
10. Lässt man auf Parachlordinitrotoluol $\alpha$-Naphtylamin einwirken, so bildet sich Dinitrotoluyl-$\alpha$Naphtylamin.




11. $\beta$-Naphtylamin und Parachlordinitrotoluol geben Dinitrotoluyl-$\beta$-Naphtylamin.




12. Parachlordinitrotoluol und Paraamidophenol bei Gegenwart von essigsaurem Natron in concentrirter alcoholischer Lösung in der Wärme behandelt, liefern Dinitrotoluylparaamidophenol.



13. p: Phenylendiamin und Parachlordinitrotoluol vereinigen sich unter den gewöhnlichen Bedingungen zu Dinitrotoluylamidophenilamin.